

AN: PAT 2003-450932
TI: Protective layer for protecting a component against corrosion/oxidation at high temperatures comprises rhenium, chromium, aluminum, yttrium, scandium or a rare earth element, ruthenium, cobalt and/or nickel, and impurities
PN: **EP1306454-A1**
PD: 02.05.2003
AB: NOVELTY - Protective layer for protecting a component against corrosion and oxidation at high temperatures comprises 0.5-2 wt.% rhenium, 15-21 wt.% chromium, 9-11.5 wt.% aluminum, 0.05-0.7 wt.% yttrium and/or at least one equivalent metal from the group containing scandium and the rare earth elements, 0-1 wt.% ruthenium, and cobalt and/or nickel, and process-induced impurities. DETAILED DESCRIPTION - Preferred Features: The protective layer comprises 1.5 wt.% rhenium, 17 wt.% chromium, 10 wt.% aluminum, 0.3 wt.% yttrium and/or an equivalent metal from the group containing scandium and the rare earth elements. The content can vary in the usual way during industrial production. The protective layer contains so little chromium/rhenium deposits that no appreciable embrittlement of the protective layer occurs.; USE - Used for protecting a component against corrosion and oxidation at high temperatures. ADVANTAGE - The protective layer has good high-temperature resistance to corrosion and oxidation, and good long-term stability.
PA: (SIEI) SIEMENS AG; (STAM/) STAMM W;
IN: STAMM W;
FA: **EP1306454-A1** 02.05.2003; JP2003201533-A 18.07.2003; US2003207151-A1 06.11.2003; US2004180233-A1 16.09.2004;
CO: AL; AT; BE; CH; CY; DE; DK; EP; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; JP; LI; LT; LU; LV; MC; MK; NL; PT; RO; SE; SI; TR; US;
DR: AL; AT; BE; CH; CY; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LI; LT; LU; LV; MC; MK; NL; PT; RO; SE; SI; TR;
IC: B32B-015/00; C22C-019/03; C22C-019/05; C22C-019/07; C23C-028/00; C23C-030/00; F01D-005/28; F02C-007/00;
MC: M13-M; M26-B08; M26-B08A; M26-B08C; M26-B08X;
DC: M13; M14; M26; P73; Q51; Q52;
PR: DE1019026 29.04.1998; EP0125260 24.10.2001;
FP: 02.05.2003
UP: 23.09.2004

74

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 306 454 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.05.2003 Patentblatt 2003/18

(51) Int Cl.7: **C22C 19/05**, C23C 28/00,
C23C 30/00, F01D 5/28

(21) Anmeldenummer: **01125260.8**

(22) Anmeldetag: **24.10.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
80333 München (DE)

(72) Erfinder: **Stamm, Werner, Dr.**
45481 Mülheim a.d. Ruhr (DE)

(54) **Rhenium enthaltende Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen**

(57) Bekannte Schutzschichten mit hohem Al-und/oder Cr-Gehalt und zusätzlich verstärkt durch Re bilden Sprödphasen aus, die unter dem Einfluß von Kohlenstoff während des Einsatzes zusätzlich verspröden.

Die erfindungsgemäße Schutzschicht hat die Zusammensetzung 0.5 bis 2% Rhenium, 15 bis 21% Chrom, 9 bis 11.5% Aluminium, 0,05 bis 0,7% Yttrium

und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden, 0 bis 1% Ruthenium, Rest Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen, und zeigt kaum eine Versprödung durch Cr/Re Ausscheidungen.

EP 1 306 454 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Rhenium enthaltende Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen, wobei das Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine, bei einer hohen Temperatur mit einem Rauchgas oder dergleichen zu beaufschlagen ist.

[0002] Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf eine Schutzschicht für ein Bauteil, das aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis besteht.

[0003] Schutzschichten für metallische Bauteile, die deren Korrosionsbeständigkeit und/oder Oxidationsbeständigkeit erhöhen sollen, sind im Stand der Technik in großer Zahl bekannt. Die meisten dieser Schutzschichten sind unter dem Sammelnamen MCrAlY bekannt, wobei M für mindestens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel steht und weitere wesentliche Bestandteile Chrom, Aluminium und Yttrium, wobei letzteres auch ganz oder teilweise durch ein diesem äquivalentes Element aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der seltenen Erden ersetzt sein kann, sind.

[0004] Typische Beschichtungen dieser Art sind aus den US-Patenten 4,005,989 und 4,034,142 bekannt. Aus dem letztgenannten Patent ist außerdem bekannt, daß ein zusätzlicher Anteil an Silizium die Eigenschaften von Schutzschichten des oben genannten Typs weiter verbessern kann.

[0005] Aus der EP-A 0 194 392 sind weiterhin zahlreiche spezielle Zusammensetzungen für Schutzschichten des obigen Typs mit Beimischungen weiterer Elemente für verschiedene Anwendungszwecke bekannt. Dabei ist auch das Element Rhenium mit Beimischungen bis 10 % Gewichtsanteil neben vielen anderen wahlweise beifügbar Elementen erwähnt. Wegen wenig spezifizierter weiterer Bereiche für mögliche Beimischungen ist jedoch keine der angegebenen Schutzschichten für besondere Bedingungen qualifiziert, wie sie beispielsweise an Laufschaufeln und Leitschaufeln von Gasturbinen mit hohen Eintrittstemperaturen, die über längere Zeiträume betrieben werden müssen, auftreten.

[0006] Schutzschichten, die Rhenium enthalten, sind auch aus dem US-Patent 5,154,885, der EP-A 0 412 397, der DE 694 01 260 T2 und der WO 91/02108 A1 bekannt. Die aus diesen Dokumenten insgesamt entnehmbare Offenbarung ist vorliegender Offenbarung in vollem Umfang zuzurechnen.

[0007] Ausführungen zum Aufbringen einer Schutzschicht auf ein thermisch hoch zu belastendes Bauteil einer Gasturbine sind der EP 0 253 754 91 zu entnehmen.

[0008] Die Bemühung um die Steigerung der Eintrittstemperaturen sowohl bei stationären Gasturbinen als auch bei Flugtriebwerken hat auf dem Fachgebiet der Gasturbinen eine große Bedeutung, da die Eintrittstemperaturen wichtige Bestimmungsgrößen für die

mit Gasturbinen erzielbaren thermodynamischen Wirkungsgrade sind. Durch den Einsatz speziell entwickelter Legierungen als Grundwerkstoffe für thermisch hoch zu belastende Bauteile wie Leit- und Laufschaufeln, insbesondere durch den Einsatz einkristalliner Superlegierungen, sind Eintrittstemperaturen von deutlich über 1000° C möglich. Inzwischen erlaubt der Stand der Technik Eintrittstemperaturen von 950° C und mehr bei stationären Gasturbinen sowie 1100° C und mehr in Gasturbinen von Flugtriebwerken.

[0009] Beispiele zum Aufbau einer Turbinenschaufel mit einem einkristallinen Substrat, die seinerseits komplex aufgebaut sein kann, gehen hervor aus der WO 91/01433 A1.

[0010] Während die physikalische Belastbarkeit der inzwischen entwickelten Grundwerkstoffe für die hoch belasteten Bauteile im Hinblick auf mögliche weitere Steigerungen der Eintrittstemperaturen weitgehend unproblematisch ist, muß zur Erzielung einer hinreichenden Beständigkeit gegen Oxidation und Korrosion auf Schutzschichten zurückgegriffen werden. Neben der hinreichenden chemischen Beständigkeit einer Schutzschicht unter den Angriffen, die von Rauchgasen bei Temperaturen in der Größenordnung von 1000° C zu erwarten sind, muß eine Schutzschicht auch genügend gute mechanische Eigenschaften, nicht zuletzt im Hinblick auf die mechanische Wechselwirkung zwischen der Schutzschicht und dem Grundwerkstoff, haben. Insbesondere muß die Schutzschicht hinreichend duktil sein, um eventuellen Verformungen des Grundwerkstoffes folgen zu können und nicht zu reißen, da auf diese Weise Angriffspunkte für Oxidation und Korrosion geschaffen würden. Hierbei kommt typischerweise das Problem auf, daß eine Erhöhung der Anteile von Elementen wie Aluminium und Chrom, die die Beständigkeit einer Schutzschicht gegen Oxidation und Korrosion verbessern können, zu einer Verschlechterung der Duktilität der Schutzschicht führt, so daß mit einem mechanischen Versagen, insbesondere der Bildung von Rissen, bei einer in einer Gasturbine üblicherweise auftretenden mechanischen Belastung zu rechnen ist. Beispiele für die Verringerung der Duktilität der Schutzschicht durch die Elemente Chrom und Aluminium sind im Stand der Technik bekannt.

[0011] Aus der WO 01/09403 A1 ist eine Superlegierung für ein Substrat bekannt, die ebenfalls Rhenium enthält. Es wird dort beschrieben, dass die von Rhenium gebildeten intermetallischen Phasen die Langzeitstabilität der Superlegierung reduziert. Dies kann durch Zugabe von Ruthenium verringert werden.

[0012] Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Schutzschicht anzugeben, die eine gute Hochtemperaturbeständigkeit in Korrosion und Oxidation aufweist, eine gute Langzeitstabilität aufweist und die außerdem einer mechanischen Beanspruchung, die insbesondere in einer Gasturbine bei einer hohen Temperatur zu erwarten ist, besonders gut angepaßt ist.

[0013] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Schutzschicht in der Schicht und in dem Übergangsbereich zwischen Schutzschicht und Grundwerkstoff spröde Chrom-Rhenium-Ausscheidungen zeigt. Diese mit der Zeit und Temperatur im Einsatz sich verstärkt ausbildenden Sprödphasen führen im Betrieb zu stark ausgeprägten Längsrissen in der Schicht als auch im Interface Schicht-Grundwerkstoff mit anschließender Ablösung der Schicht. Durch die Wechselwirkung mit Kohlenstoff, der aus dem Grundwerkstoff in die Schicht hineindiffundieren kann oder während einer Wärmebehandlung im Ofen durch die Oberfläche in die Schicht hineindiffundiert, erhöht sich zusätzlich die Sprödigkeit der Cr-Re-Ausscheidungen. Durch eine Oxidation der Chrom-Rhenium-Phasen wird die Triebkraft zur Rißbildung noch verstärkt.

[0014] Zur Lösung dieser Aufgabe wird eine Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur angegeben, welche im wesentlichen aus folgenden Elementen zusammengesetzt ist (Angabe der Anteile in Gewichtsprozent) :

0,5 bis 2 % Rhenium
15 bis 21 % Chrom
9 bis 11,5% Aluminium
0,05 bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

Rest Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.
Dabei wird die vorteilhafte Wirkung des Elementes Rhenium ausgenutzt unter Verhinderung der Sprödphasenbildung.

[0015] Festzustellen ist, dass die Anteile der einzelnen Elemente besonders abgestimmt sind im Hinblick auf ihre Wirkungen, die von dem Element Rhenium ausgehen. Wenn die Anteile so bemessen sind, dass sich keine Chrom-Rhenium-Ausscheidungen bilden, entstehen vorteilhafterweise keine Sprödphasen während des Einsatzes des Schutzschicht, so dass das Laufzeitverhalten verbessert und verlängert ist. Dies geschieht nicht nur durch eine Absenkung des Chromgehalts, sondern unter Berücksichtigung des Einflusses von Aluminium auf die Phasenbildung auch in der Reduzierung des Gehalts an Aluminium.

[0016] Die Schutzschicht weist bei guter Korrosionsbeständigkeit eine besonders gute Beständigkeit gegen Oxidation auf und zeichnet sich auch durch besonders gute Duktilitätseigenschaften aus, so dass sie besonders qualifiziert ist für die Anwendung in einer Gasturbine bei einer weiteren Steigerung der Eintrittstemperatur. Während des Betriebs kommt es kaum zu einer Versprödung, da die Schicht kaum Chrom-Rhenium-Ausscheidungen aufweist, die im Laufe des Einsatzes verspröden. Die Superlegierung weist keine oder maximal 6vol% Chrom-Rhenium-Ausscheidungen auf.

[0017] Günstig ist es dabei den Anteil von Rhenium auf etwa 1,5%, den Chromgehalt auf etwa 17%, den Aluminiumgehalt auf etwa 10% und den Yttrium-Gehalt auf etwa 0,3% festzulegen. Gewisse Schwankungen ergeben sich aufgrund grossindustrieller Herstellung.

[0018] Die Erfindung betrifft auch ein Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine, das zum Schutz gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen einer Schutzschicht der vorbeschriebenen Art aufweist.

[0019] Die beschriebene Schutzschicht wirkt auch als Haftvermittlerschicht zu einer Superlegierung. Auf diese Schicht können weitere Schichten, insbesondere keramische Wärmedämmschichten aufgebracht werden.

[0020] Bei diesem Bauteil ist die Schutzschicht vorteilhafterweise aufgetragen auf ein Substrat aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis. Als Substrat kommt insbesondere folgende Zusammensetzung in Frage (Angaben in Gewichtsprozent) :

0,03 bis 0,05% Kohlenstoff
18 bis 19% Chrom
12 bis 15% Kobalt
3 bis 6% Molybdän
1 bis 1,5% Wolfram
2 bis 2,5% Aluminium
3 bis 5% Titan

wahlweise geringe Anteile von Tantal, Niob, Bor und/oder Zirkon, Rest Nickel

[0021] Solche Werkstoffe sind als Schmiedelegierungen unter den Bezeichnungen Udimet 520 und Udimet 720 bekannt.

[0022] Alternativ kommt für das Substrat des Bauteils folgende Zusammensetzung in Frage (Angaben in Gewichtsprozent):

0,1 bis 0,15 % Kohlenstoff
18 bis 22 % Chrom
18 bis 19 % Kobalt
0 bis 2 % Wolfram
0 bis 4 % Molybdän
0 bis 1,5 % Tantal
0 bis 1 % Niob
1 bis 3 % Aluminium
2 bis 4 % Titan
0 bis 0,75 % Hafnium

wahlweise geringe Anteile von Bor und/oder Zirkon, Rest Nickel.

[0023] Zusammensetzungen dieser Art sind als Gußlegierungen unter den Bezeichnungen GTD222, IN939, IN6203 und Udimet 500 bekannt.

[0024] Eine weitere Alternative für das Substrat des Bauteils ist folgende Zusammensetzung (Angaben in Gewichtsprozent):

0,07 bis 0,1% Kohlenstoff

12 bis 16% Chrom

8 bis 10% Kobalt

1,5 bis 2% Molybdän

2,5 bis 4% Wolfram

1,5 bis 5% Tantal

0 bis 1% Niob

3 bis 4% Aluminium

3,5 bis 5% Titan

0 bis 0,1% Zirkon

0 bis 1% Hafnium

5

10

0,5 bis 2 % Rhenium

15 bis 21 % Chrom

9 bis 11,5% Aluminium

0,05 bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

0 bis 1 % Ruthenium

Rest Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

wahlweise ein geringer Anteil von Bor Rest Nickel

[0025] Zusammensetzungen dieser Art sind als Gußlegierungen PWA1483SX, IN738LC, GTD111, IN792CC und IN792DS bekannt; als besonders bevorzugt wird der Werkstoff IN738LC angesehen.

[0026] Als weitere Alternative für das Substrat des Bauteils wird folgende Zusammensetzung angesehen (Angaben in Gewichtsprozent):

etwa 0,25 % Kohlenstoff

24 bis 30 % Chrom

10 bis 11 % Nickel

7 bis 8 % Wolfram

0 bis 4 % Tantal

0 bis 0,3 % Aluminium

0 bis 0,3 % Titan

0 bis 0,6 % Zirkon

15

20

25

30

2. Schutzschicht nach Anspruch 1, enthaltend

1,5 % Rhenium

17 % Chrom

10 % Aluminium

0,3% Yttrium und/oder ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

wobei die aufgeführten Gehalte in einer bei industrieller Fertigung üblichen Weise schwanken können.

3. Schutzschicht nach Anspruch 1, die so wenig Chrom-Rhenium-Ausscheidungen enthält, dass es nicht zu einer nennenswerten Versprödung der Schutzschicht kommt.

wahlweise ein geringer Anteil von Bor
Rest Kobalt.

[0027] Solche Zusammensetzungen sind bekannt als Gußlegierungen unter den Bezeichnungen FSX414, X45, EGY768 und MAR-M-509.

[0028] Die Dicke der Schutzschicht auf dem Bauteil wird vorzugsweise auf einen Wert zwischen etwa 100 µm und 300 µm bemessen.

[0029] Die Schutzschicht eignet sich besonders zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation, während das Bauteil bei einer Materialtemperatur um etwa 950° C, bei Flugturbinen auch um etwa 1100° C, mit einem Rauchgas beaufschlagt wird.

[0030] Die Schutzschicht gemäß der Erfindung ist damit besonders qualifiziert zum Schutz eines Bauteils einer Gasturbine, insbesondere einer Leitschaufel, Laufschaukel oder anderen Komponente, die mit heißem Gas vor oder in der Turbine der Gasturbine beaufschlagt wird.

35

40

45

50

Patentansprüche

1. Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen, die im wesentlichen aus folgenden Elementen zusammengesetzt ist
(Angaben in Gewichtsprozent):

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 5260

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 412 397 A (SIEMENS AG) 13. Februar 1991 (1991-02-13) * Anspruch 1 *	1-3	C22C19/05 C23C28/00 C23C30/00 F01D5/28
A	WO 01 72455 A (SULZER METCO US INC) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) * Seite 2, Zeile 8 - Zeile 15 *	1-3	
A	WO 99 55527 A (SIEMENS AG ;STAMM WERNER (DE)) 4. November 1999 (1999-11-04) * Ansprüche 4,5 *	1-3	
A	CZECH, N. (SIEMENS) ET AL: "Improvement of MCrAlY Coatings by Addition of Rhenium." SURF. COAT. TECHNOL. (1 DEC. 1994) 68/69, 17-21 ISSN: 0257-8972, XP002191473 * Zusammenfassung *	1-3	
A	QUADAKKERS, W.J. (FORSCHUNGSZENTRUM JULICH) ET AL: "Long-term oxidation tests on a Re-containing MCrAlY coating." SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY (OCT. 1997) 94-95, (1-3), 41-45, PHOTOMICROGRAPHS, GRAPHS, 9 REF.. SWITZERLAND CONFERENCE: 24TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGICAL COATINGS AND THIN FILMS, SAN DIEGO, CALIFORNIA, USA, 21-25 APR. 1997 ISSN: 0257-, XP002191474 * Seite 44, Spalte 1, Absatz 3 - Seite 45, Spalte 2, Absatz 1 *	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C22C C23C C23F F01D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 27. Februar 2002	Prüfer Rolle, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (Pst/C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 5260

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	<p>ANTON, R. (SIEMENS) ET AL: "Degradation of advanced MCrAlY coatings by oxidation and interdiffusion." MATERIALS SCIENCE FORUM (2001) 369-372, (PART 2), 719-726, GRAPHS, 7 REF. TRANS TECH PUBLICATIONS LTD., TRANS TECH HOUSE, AEDERMANNSDORF, 4711, SWITZERLAND CONFERENCE: 5TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HIGH TEMPERATURE CORROSION AND PROTECTION OF MATERI, XP002191475 * Seite 726, Absatz 1 *</p>	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 27. Februar 2002	Prüfer Rolle, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.02 (P44003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 5260

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-02-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0412397	A	13-02-1991	DE	3926479 A1	14-02-1991
			DE	59010817 D1	30-04-1998
			EP	0412397 A1	13-02-1991
			JP	3120327 A	22-05-1991
			US	5154885 A	13-10-1992
			US	5273712 A	28-12-1993
			US	5268238 A	07-12-1993
WO 0172455	A	04-10-2001	US	6346134 B1	12-02-2002
			WO	0172455 A1	04-10-2001
WO 9955527	A	04-11-1999	WO	9955527 A2	04-11-1999
			DE	59900691 D1	21-02-2002
			EP	1082216 A2	14-03-2001

EPO FORM P0451

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82